

На правах рукописи

Лескова Юлия Владимировна

Сверхтонкие взаимодействия в манганитах

010407 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург - 2010

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ Физики и прикладной математики ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор Никифоров Анатолий Елефьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Москвин Александр Сергеевич,

доктор химических наук, профессор
Ивановский Александр Леонидович

Ведущая организация Институт физики металлов Уральского
отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 9 декабря 2010 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и
кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Уральский государственный
университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, г.Екатеринбург, пр.
Ленина 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Автореферат разослан «3» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук, с.н.с. _____Кудреватых
Н.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы:

Интерес к исследованию манганитов с общей формулой $RAMnO_3$ где R-редкоземельный ион, А- щелочноземельный ион, возник в 50-х годах прошлого века. Основы описания свойств этой группы соединений были заложены в работах^{1,2}. Однако, до сих пор не выработано единообразного подхода для описания свойств манганитов. Наличие в данных соединениях иона Mn^{3+} , обладающего двухкратно-вырожденным основным состоянием, усложняет физику этих соединений, так как возникает эффект Яна-Теллера, который является причиной формирования кооперативных орбитальных упорядоченных состояний в кристаллах. Эти соединения обладают многообразием физических свойств, что приводит к формированию сложной фазовой диаграммы, наличию явления колоссального магнитосопротивления (КМС), формированию упорядоченных структур, возникновению структур с магнитными фрустрациями, существованию магнитных и ориентационных фазовых переходов, переходов из металлического, проводящего состояния в диэлектрическое, появлению сегнетоэлектрических свойств.

Область применения манганитов достаточно широка, она предполагает создание высокочувствительных сенсоров- магнитных материалов для записи, считывания и хранения информации. Высокая чувствительность систем с фазовым расслоением к внешним воздействиям: температуре, магнитному полю, оптическому и СВЧ излучению, дает возможность управлять свойствами манганитов и создавать магнитоэлектронные устройства на их основе.

Наиболее эффективными методами изучения указанных объектов, несомненно, являются методы такие как: электронная микроскопия, рентгеновская эмиссионная и фотоэлектронная спектроскопия^{3,4}, нейтронная дифракция^{5,6,7} и ЯМР^{8,9}. Электронная микроскопия, позволяет

¹ Jonker G.H., Van Santen J. H. Physica 1950. V.16. 337.

² Jonker G.H., Van Santen J. H. Physica 1950. V.16. 599.

³ Галахов В. Р. Рентгеновская спектроскопия соединений переходных металлов и гетерообразований на их основе. Диссертация доктора физ - мат. наук. Екатеринбург. 2002. 322 с.

⁴ Hennion M., Moussa F., Biotteau G., *et al.*, Phys. Rev. B. 1997. V.81. R497-R500.

⁵ Hennion M., Moussa F., Biotteau G., Phys. Rev. Lett., 1998, v. **81**, p. 1957-1960.

⁶ Moussa F., Hennion M., Biotteau G., *et al.*, Phys. Rev.B., 1999, **60**, 12299-12308.

⁷ Merccone S., Hardy V., Martin S., *et al.* Phys. Rev. B. 2003. V.68. p.094422-094426.

исследовать характеристики поверхности образцов. Нейтронная дифракция, при исследовании магнитного фазового расслоения, не позволяет надежно различить ферромагнитную (ФМ) и скошенную (canted) антиферромагнитную (АФМ) фазы. Поэтому наиболее информативным локальным методом при исследовании сложных магнитных структур является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Методы ЯМР позволяют выявить взаимосвязь между различными физическими свойствами кристалла. Однако, для успешного применения резонансных методов в научных исследованиях необходимо знать параметры сверхтонкого взаимодействия (СТВ).

Целью настоящей работы является исследование сверхтонких взаимодействий в манганитах в зависимости от орбитальной, магнитной и зарядовой структуры.

В соответствии с этим были поставлены **задачи**:

- неэмпирический расчет магнитного поля на ядре иона марганца в различных валентных состояниях;
- неэмпирический расчет параметров ядерного квадрупольного взаимодействия для ионов лантана и марганца;
- исследование зависимости СТВ от радиуса редкоземельного иона и орбитальной структуры для соединений RMnO_3 ;
- исследование СТВ в структурах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$, содержащих зарядовое упорядочение.

Научная новизна работы:

- В результате *ab initio* расчета получены параметры изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для иона марганца в различном зарядовом состоянии в манганите лантана.
- Рассчитана зависимость параметров градиента электрического поля (ГЭП) и СТВ на ядре Mn^{3+} в соединениях RMnO_3 (где R- редкоземельный ион) от величины радиуса иона редкоземельной подрешетки соединения.
- Построена температурная зависимость спектра ЯМР, наблюдаемого на ионе марганца в LaMnO_3 .
- Проведено теоретическое исследование спектра ЯМР, наблюдаемого на ядре иона лантана, в манганите лантана в рамках модели расчета сверхтонкого поля с учетом анизотропного взаимодействия.

⁸ Allodi G., De Renzi R., Guidi G. Phys. Rev. 1998. B. v.57, p.1024.

⁹ Михалев К.Н., Лекомцев С.А., Геращенко А.П. и др. ФММ. 2002. т.93. с.32. Михалев К.Н., Лекомцев С.А., Геращенко А.П. и др. Письма в ЖЭТФ 2000. т.72, с.599.

Выполнено исследование влияния локальной орбитальной структуры на спектр ЯМР.

- Построена температурная зависимость частоты ЯМР на ионе лантана для монокристаллического и поликристаллического образцов во внешнем магнитном поле.
- Проведено моделирование магнитной структуры для манганита лантана и зарядово-упорядоченных соединений во внешних магнитных полях.
- Проведено исследование влияния гидростатического давления на параметры СТВ ионов лантана и марганца для кристалла манганита лантана.
- Рассчитаны параметры СТВ, связанные с изотропным собственным взаимодействием, и ядерного квадрупольного взаимодействия на ионе марганца в зарядово-упорядоченных соединениях $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$.
- Рассчитаны частоты спектров ЯМР на ионе лантана в зарядово упорядоченных соединениях $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что разработан единый подход к исследованию ядерных локальных свойств ионов лантана и марганца в манганите лантана и соединениях, обладающих зарядовым упорядочением. Проведен анализ влияния орбитальной структуры на локальные ядерные магнитные и электрические характеристики ионов.

Полученные результаты позволяют извлекать методом ЯМР информацию о состоянии локальных магнитной и зарядовой подсистем соединения.

Полученные в ходе работы данные по СТВ и разработанные методы могут быть использованы для изучения других систем: мультиферроиков, слоистых манганитов, ферритов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработана модель расчета параметров спин-гамильтониана для ядра иона марганца, основанная на применении ab initio расчетов и учитывающая эффекты ковалентности и перекрывания, возникающие в кристалле. Показано что определяющее значение в формировании величины СТВ имеет орбитальная структура соединения.
- Построена модель расчета параметров спин-гамильтониана для ядра иона лантана в манганите лантана. Показано, что существенным является учет анизотропии сверхтонкого взаимодействия.

- Проведен расчет параметров ядерного квадрупольного взаимодействия для иона лантана с учетом эффектов взаимодействия с ближайшим окружением, а также коэффициента антиэкранирования (фактора Штейнхеймера)
- Исследовано поведение спектра ЯМР, наблюдаемого на ядре лантана, при приложении внешних воздействий (магнитное поле, химическое и гидростатическое давления, температура). Установлено влияние орбитальной структуры на формирование спектра.
- Исследован спектр ЯМР иона лантана в зарядово-упорядоченных соединениях. Показана возможность описания спектров ЯМР, наблюдаемых экспериментально, в рамках однородных структур. Установлена существенная роль анизотропного СТВ и орбитальной структуры при формировании спектров резонанса.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: школах-семинарах «Новые магнитные материалы микроэлектроники НМММ» (2000, 2004, 2006 Москва, Россия); Euro-Asian Symposiums “Trends in Magnetism EASTMAG” (2001- Екатеринбург, 2004- Красноярск, 2007-Казань, 2010- Екатеринбург, Россия); Feofilov symposiums on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (2004- Екатеринбург; 2007- Иркутск Россия); Совещаниях по физике низких температур (XXXII -2000, Казань, XXXIII - 2003, Екатеринбург, XXXV-2009, Черноголовка Россия); Международных зимних школах физиков-теоретиков “Коуровка”(XXVIII – 1999, Кыштым, XXIX- 2002, Кунгур; XXX –2004, Кыштым, XXXI – 2006, Кыштым, XXXII – 2008, Верхнейвинск, Россия); Международных симпозиумах по магнетизму MISM (2005, 2008, Москва, Россия); 5th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (2006, Новосибирск, Россия); 13th International Conference on Hyperfine Interactions (2004, Bonn, Germany).

Личный вклад автора: Все основные результаты были получены лично автором или при ее активном участии. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем А.Е. Никифоровым. Расчет и обсуждение магнитной структуры соединений были выполнены Л.Э. Гончарь и А.Е.Никифоровым при активном участии автора. В обсуждении результатов по расчетам параметров СТВ из первых принципов принимали активное участие С.Э.Попов, А.Е.Никифоров, А.В. Ларин. Расчет параметров СТВ для ионов ^{55}Mn и ^{139}La , расчет спектра ЯМР на ионе ^{139}La

в LaMnO_3 и легированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5, 2/3$) были выполнены лично автором.

Моделирование спектра ЯМР для ионов лантана и марганца в поликристаллическом образце были проделаны автором лично.

Публикации. Основное содержание работы отражено в статьях и тезисах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, и заключения. Она изложена на 142 страницах, включает 14 таблиц, 55 рисунков, список цитируемой литературы представлен из 95 наименований.

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики Уральского Государственного университета им. А. М. Горького (УрГУ) и в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ УрГУ при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-02-16204), Award № REC-005 of the US Civil Research Development Foundation for the Independent States of Former Soviet Union (CRDF), Министерства образования РФ (грант № E00-3.4-277), Грантов РФФИ-Урал (грант №02-02-96412_p2002урал, 04-02-96078_p2004урал), Грант РФФИ с Румынией (грант № 07-02-91683_PA).

Основные результаты работы и выводы

Во введении обосновывается актуальность проблемы, формулируются цель и задачи исследования. Кроме того, отмечаются научная новизна и практическая ценность результатов, представлены положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации работы, описана структура диссертации. Введение имеет обзорный характер, содержит экспериментальные данные, отражающие характерные особенности поведения манганитов.

Первая глава посвящена формулировке основных моделей, используемых в работе. Построены модели расчета параметров спин-гамильтониана ядра и спектра ЯМР с учетом ядерного квадрупольного и магнитного сверхтонкого взаимодействия, а также учтено влияние внешнего магнитного поля. Вид гамильтониана приведен ниже:

$$\hat{H} = \sum_{ij} Q_{ij} I_i I_j - \gamma (\mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}_{dip} + \mathbf{H}_{hf}) \cdot \mathbf{I} \quad (1)$$

где I спин ядра; γ — ядерное гиромагнитное отношение; \mathbf{H}_{ex} — внешнее магнитное поле, \mathbf{H}_{dip} — поле, индуцированное диполь-дипольным взаимодействием ядра с окружающими магнитными ионами, \mathbf{H}_{hf} — поле

обусловленное сверхтонким взаимодействием (СТВ); Q_{ij} —тензор ядерного квадрупольного взаимодействия.

Внешний вид спектра ЯМР зависит от соотношения параметров спин-гамильтониана. Так, для немагнитного иона лантана в отсутствии внешних воздействий величины вклада ядерного квадрупольного взаимодействия и магнитного сверхтонкого поля являются величинами одного порядка, поэтому возникает спектр, содержащий несколько линий и сформированный обоими взаимодействиями.

В случае магнитного иона, величина магнитного сверхтонкого взаимодействия намного превышает ядерное квадрупольное взаимодействие и полностью формирует спектр ядерного резонанса.

Табл. 1. Физических величин для ядер лантана и марганца¹⁰.

Физическая величина	¹³⁹ La	⁵⁵ Mn
Ядерный спин	7/2	5/2
Ядерное гиромагнитное отношение (МГц/Тл)	6.0145	10.5
Ядерный квадрупольный момент (фм ²)	22	35
Ядерный магнитный момент (β_N)	+2.7832	+3.4687

Магнитное СТ поле, индуцированное на ядре иона, разбивается на две части: изотропную и анизотропную. Изотропное сверхтонкое взаимодействие, в свою очередь, определяется тоже двумя вкладами: конфигурационным вкладом¹¹, связанным со взаимодействием с незаполненными 4s-состояниями, и вкладом, связанным с поляризацией электронных остовных s-состояний, обусловленной взаимодействием с незаполненной 3d оболочкой иона¹². Используемый в работе метод позволяет учесть как поляризацию внутренних s-оболочек, так и конфигурационный вклад в изотропное сверхтонкое взаимодействие.

¹⁰ Физические величины. М: Энергоатомиздат, 1991. с.1048

¹¹ Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т2 М: Мир, 1973. с.115.

¹² Фримен А., Ватсон Р. Сверхтонкое взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970, с.62.

В этой главе сформулированы основные принципы проведения *ab initio* расчетов параметров изотропного СТВ и ядерного квадрупольного взаимодействия на базе пакета прикладных программ GAMESS¹³

Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия определяется выражением:

$$A_s = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \rho \quad (2)$$

где g , g_N - электронный и ядерный g-факторы, β , β_N - электронный и ядерный магетоны бора, ρ - неспаренная спиновая плотность на ядре.

Расчеты неспаренной спиновой плотности проводились в рамках неэмпирического неограниченного метода MO LCAO SCF Хартри-Фока-Рутаана (UHF) в пакете программ GAMESS¹³. Для иона Mn был использован базис Partridge Uncontracted¹⁴. Для описания ионов кислорода использовался TZV базис¹⁵.

Расчет позволяет получить набор спин-поляризованных волновых функции φ_α и φ_β . При проведении расчета оптимизировался полный набор молекулярных орбиталей, описывающих кластер, состоящий из иона марганца и шести ближайших кислорода.

Рассматривался дополнительный вклад, связанный с корреляционными эффектами. Учет корреляций производится в модели Меллера – Плессе с применением теории возмущения.

Исследовалось влияние остатка кристалла на величину параметров СТВ. Остаток кристалла выполняет важную роль для правильного описания свойств оксидного материала. В ионных диэлектриках он создает электростатический потенциал, стабилизирующий электронную структуру кластера, а также позволяет скомпенсировать эффект излишнего притяжения электронов для лигандов расположенных на границах кластера. Остаток кристалла выбирался в виде ограниченного набора псевдопотенциалов и точечных зарядов расположенных в позициях, соответствующих кристаллической решетке. Псевдопотенциалы используются для ионов, входящих во вторую сферу окружения, для дополнительной компенсации эффекта избыточного притяжения электронных оболочек ионов, включенных в кластер.

¹³ Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., *et al.*, Comput. Chem.1993. v.14. p.1347.

Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

¹⁴ Partridge H. J. Chem. Phys. 1989. V.90. p.1043.

¹⁵ Schafer A., Huber C., Ahlrichs R. J. Chem. Phys. 1994. V.100. p.5829.

Ион марганца обладает незаполненной 3d оболочкой. Поэтому для него важно учесть дополнительное сверхтонкое поле, связанное с взаимодействием валентной оболочки с ядром, и определяемое суммой вкладов орбитального момента и электронно-ядерного диполь-дипольного взаимодействия. Поле имеет вид :

$$H_{CTB}^{SD} = \sum_k h_k \quad (3)$$

$$h_k = g\beta \cdot \left(\frac{\mathbf{l}}{r^3} - \frac{\mathbf{s}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})}{r^5} \right)$$

h_k -одноэлектронный оператор, определяющий сверхтонкое поле, созданное одним валентным электроном.

Проведем усреднение многоэлектронного оператора в псевдокубической системе координат, связанной с искажением кислородного октаэдра, на волновой функции основного состояния Mn^{3+} :

$$\psi_n = \sin(\Phi_n/2) \varphi_{n\theta} + \cos(\Phi_n/2) \varphi_{n\varepsilon}, \quad (4)$$

где Φ_n –угол орбитальной структуры n –подрешетки марганца (смотри рис. 1.) $\varphi_{n\theta}$, $\varphi_{n\varepsilon}$ - выражаются через многоэлектронные слетеровские детерминанты;

Вклад приобретает вид:

$$H_{CTB}^{SD} = \frac{A_{ij}^{SD}}{-\eta\gamma} S_j$$

$$A_{ij}^{SD} = g\beta\eta\gamma \langle r^{-3} \rangle \begin{pmatrix} \cos(\Phi_n) - \sqrt{3} \sin(\Phi_n) & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\Phi_n) + \sqrt{3} \sin(\Phi_n) & 0 \\ 0 & 0 & -2 \cos(\Phi_n) \end{pmatrix} \quad (5)$$

Учет вкладов электронно-ядерного дипольного взаимодействия и взаимодействия с орбитальным моментом обеспечивает сдвиг линии ЯМР и ее анизотропный вид.

Магнитная структура соединения может быть исследована не только путем анализа спектров магнитных ионов переходных металлов, но и при проведении анализа спектров немагнитных ионов. Эти исследования позволяют определить поведение намагниченности соединения. В нашей работе проведен расчет констант спин-гамильтониана для иона лантана в модели, описывающей возникновение СТВ за счет взаимодействия с окружающими ионами марганца.

Для немагнитного иона важным является правильный учет квадрупольного взаимодействия, связанного с окружающими его ионами. В работе описана модель расчета параметров ядерного квадрупольного

взаимодействия для иона лантана, включающая в себя учет эффектов близкого действия и влияния кулоновского потенциала окружающих лантан ионов, описываемых в модели точечных зарядов.

В тексте приведены общие сведения о кристаллической, магнитной и орбитальной структурах исследуемых соединений.

Вторая глава посвящена моделированию спектра ЯМР, наблюдаемого на ионах лантана и марганца в манганите лантана. Выбранное соединение является родительским соединением для допированных кристаллов, обладающих зарядовым и орбитальным упорядочением.

Рассматривалась модель однородного диэлектрического соединения, образованного ионами Mn^{3+} . Данный ион обладает двухкратно-вырожденным основным состоянием E_g типа (в кубическом окружении). Поэтому, вследствие кооперативного эффекта Яна-Теллера, возникает орбитально упорядоченная структура, которая определяет электрические и магнитные свойства соединения.

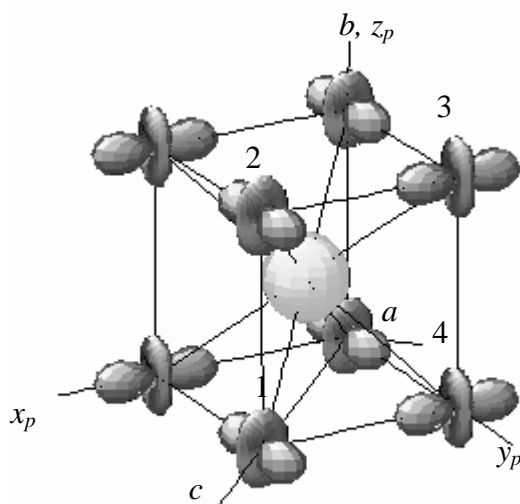


Рис. 1. Кристаллическая и орбитальная структуры чистого манганита лантана. Центральная сфера—ион лантана, ионы трехвалентного марганца изображены в виде распределения электронных плотностей. Ионы кислорода опущены. Цифрами обозначены номера орбитальных и магнитных подрешеток. (x_p, y_p, z_p) —псевдокубическая система координат, (a, b, c) —орторомбическая система координат

В нашей работе для описания магнитной подсистемы соединения использовалась однородная скошенная антиферромагнитная структура А-типа¹⁶. Неколлинеарная магнитная структура приводит к возникновению ферромагнитного момента, направленного вдоль орторомбической оси b при описании кристаллической решетки группой симметрии $Pnma$ ¹⁷.

¹⁶ Гончарь Л.Э., Никифоров А.Е., Попов С.Э. ЖЭТФ. 2000. Т.91. с.1221.

¹⁷ Alonso J. A., Martinez-Lope M. J., Casais M. T., *et.al.* Inorg. Chem. **39**, 917-923 (2000)

Эффективный обменный гамильтониан пары Mn-Mn имеет гейзенберговский вид:

$$H_{ex}^i = J_{ab}^i (\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b) \quad , i=x, y, z, \quad (6)$$

где

$$J_{ab}^i = \frac{\cos^2 \varphi_i}{r_i^{10}} J_0 F_i(\Phi) \quad (7)$$

Угловая часть зависимости $F_i(\Phi)$ от угла орбитальной структуры и геометрии связи выражается как

$$F_z(\Phi) = 1 + 2\alpha \cos \Phi + \beta \cos^2 \Phi, \quad (8)$$

$$F_x(\Phi) = F_y(\Phi) = 1 - \alpha \cos \Phi + \beta \left(\cos^2 \Phi - \frac{3}{4} \right) \quad (9)$$

Параметры зависимости J_0 , α , β выражаются через микроскопические обменные параметры. Их величины: $J_0 = 1.69 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot \text{\AA}$, $\alpha = 1.0$, $\beta = 4.5^{16}$. φ_i - угол связи Mn-O-Mn; r_i -длина связи Mn-O; Φ - угол орбитальной структуры.

Для Mn^{3+} значительную роль играет одноионная анизотропия. Одноионная анизотропия в локальных осях октаэдра зависит от угла орбитального упорядочения:

$$H_{an}^{(n)} = D_n S_{nz_l}^2 + E_n (S_{nx_l}^2 - S_{ny_l}^2), \quad (10)$$

$$\text{где} \quad D_n = 3P \cos \Phi_n, \quad E_n = \sqrt{3}P \sin \Phi_n. \quad (11)$$

Величина P для кислородного окружения иона трехвалентного марганца найдена равной $P = -1.15 \text{ K}$.

Для оценки влияния орбитальной структуры на параметры СТВ в нашей работе рассчитывались положения линий спектра ЯМР иона трехвалентного марганца, находящегося в соединениях RMnO_3 (где $R = \text{La, Pr, Nd, Tb, Dy}$). Параметры кристаллической структуры выбирались в соответствии с работой¹⁷. Для всего ряда соединений была выбрана орторомбическая кристаллическая структура, описываемая группой симметрии Pnma . Изменения в редкоземельной подрешетке приводят к изменению геометрии связей Mn-O, то есть к поворотам и искажению кислородных октаэдров. Одновременно, уменьшение ионного радиуса ионов редкоземельной подрешетки при переходе от La к Dy приводит к изменению орбитальной структуры соединения, сопровождающемуся увеличением угла орбитальной структуры. Эти изменения сопровождаются и модификацией магнитной структуры соединения. Происходит изменение ориентации магнитных моментов в системе. Увеличивается неколлинеарность магнитной системы.

В нашей работе рассчитаны параметры магнитного СТВ для иона марганца для всего ряда соединений. Как описано ранее, магнитное СТВ представлено изотропным и анизотропным вкладами. Изменение изотропного вклада с ростом радиуса иона редкоземельной подрешетки определяется изменением величины неспаренной спиновой плотности на ядре. В рамках подхода к расчету магнитного СТВ, с учетом только изотропной константы СТВ, ориентация СТ поля на ядре совпадает с ориентацией спина иона (направление СТ поля близко к направлению магнитной легкой оси кристалла).

Результаты расчета представлены на рис.2. При движении по ряду соединений в сторону возрастания ионного радиуса редкоземельной подрешетки наблюдается увеличение значения константы магнитного СТВ. Происходит рост длины связи, сопровождающийся уменьшением эффекта перекрывания и ковалентности.

Анизотропный вклад в параметры магнитного СТВ для иона марганца определяется орбитальной и магнитной подсистемой кристалла. При учете анизотропного вклада изменяется ориентация СТ поля на ядре (направление СТ поля определяется орбитальной структурой).

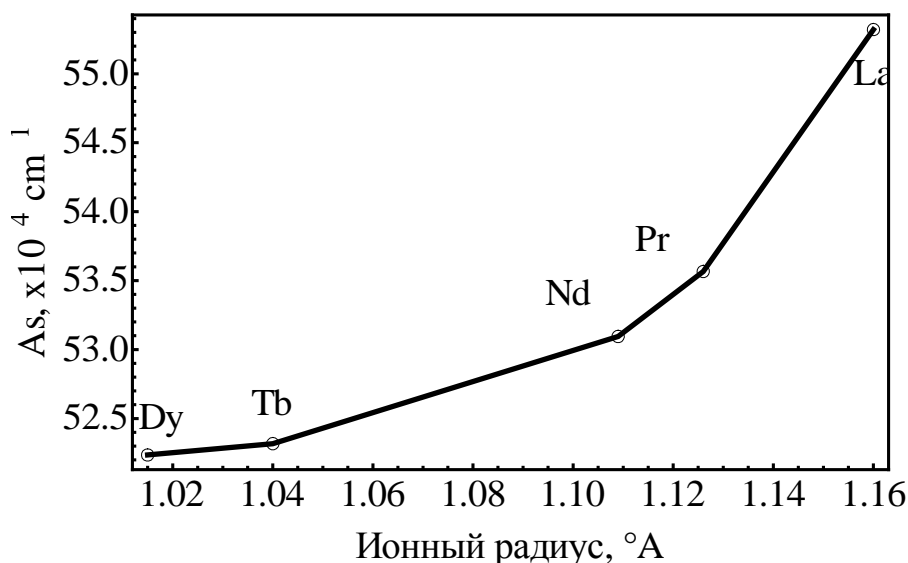


Рис. 2. Константа магнитного изотропного СТВ для иона Mn^{3+} , в манганитах с различной редкоземельной подрешеткой.

Исследовано влияние, оказываемое внешним магнитным полем. В работе определялось изменение магнитных моментов ионов марганца под действием внешнего магнитного поля. Магнитная структура кристалла находилась как результат самосогласованного расчета при минимизации магнитной энергии системы. В итоге получены ориентации магнитных моментов соединения при различных направлениях внешнего магнитного поля. Изменение подрешеточной намагниченности приводит к изменению магнитного СТВ на ядре марганца и модификации спектра ЯМР. На рис. 3.

приведена угловая зависимость частот спектра ЯМР при изменении ориентации внешнего магнитного поля для двух магнитных подрешеток соединения. Внешнее магнитное поле лежит в плоскости ac , изменение угла на рисунке соответствует изменению угла с орторомбической осью a . Четыре магнитно неэквивалентные позиции марганца порождают четыре независимые линии, смещенные по углу относительно друг друга. Угловые зависимости двух оставшихся магнитных подрешеток (с ориентацией d -орбиталей вдоль другой псевдокубической оси, смотри рис.1.) от внешнего магнитного поля повторяют вид зависимостей, приведенных на рисунке, и смещены на угол порядка 90 градусов относительно изображенных кривых. Поведение центра во внешнем магнитном поле определяется направлением магнитного момента и величиной анизотропного поля на ядре, связанного с орбитальной структурой кристалла. Последняя определяет вид угловой зависимости спектра ядерного резонанса для ядра марганца.

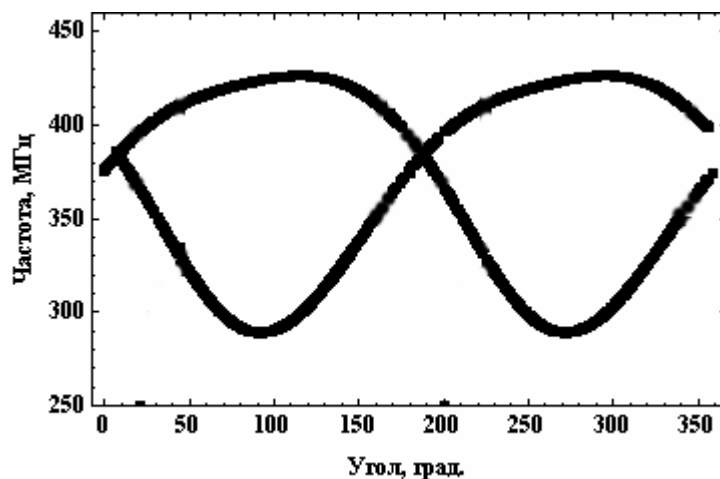


Рис. 3. Угловая зависимость спектра ЯМР на ядре иона марганца в LaMnO_3 от ориентации внешнего магнитного поля 5 Тл, лежащего в плоскости ac .

Далее рассматривалось поведение немагнитного иона лантана.

В рамках модели расчета параметров ядерного спин-гамильтониана, описанного в первой главе, изотропное магнитное СТВ на ядре лантана связано с возникающей ферромагнитной компонентой магнитной структуры. Анизотропия в магнитном СТВ приводит к появлению зависимости от антиферромагнитной компоненты магнитной структуры, которая существенно превосходит по величине ферромагнитную компоненту.

Для описания спектра ЯМР, наблюдаемого на ^{139}La , в работе проведен симметричный анализ тензора магнитного СТВ. Положение иона лантана описывается точечной группой симметрии C_s (плоскость отражения совпадает с перовскитной базисной плоскостью). Поэтому в орторомбической системе координат индуцированное поле, связанное со

сверхтонким взаимодействием, выраженное через компоненты векторов магнитных структур, приобретает вид:

$$\mathbf{H}_{hf} = (B^F \cdot \mathbf{F} + B^C \cdot \mathbf{C} + B^A \cdot \mathbf{A} + B^G \cdot \mathbf{G})$$

$$B^F = \begin{pmatrix} B_{xx}^F & 0 & B_{xz}^F \\ 0 & B_{yy}^F & 0 \\ B_{zx}^F & 0 & B_{zz}^F \end{pmatrix}, B^C = \begin{pmatrix} B_{xx}^C & 0 & B_{xz}^C \\ 0 & B_{yy}^C & 0 \\ B_{zx}^C & 0 & B_{zz}^C \end{pmatrix},$$

$$B^A = \begin{pmatrix} 0 & B_{xy}^A & 0 \\ B_{yx}^A & 0 & B_{yz}^A \\ 0 & B_{zy}^A & 0 \end{pmatrix}, B^G = \begin{pmatrix} 0 & B_{xy}^G & 0 \\ B_{yx}^G & 0 & B_{yz}^G \\ 0 & B_{zy}^G & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, \mathbf{A} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \mathbf{G} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \mathbf{C} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$$

где \mathbf{F} -ферромагнитная, $\mathbf{A}, \mathbf{C}, \mathbf{G}$ -антиферромагнитные компоненты магнитной подсистемы, реализуемые в рамках четырехподрешеточной модели (смотри рис. 1.); \mathbf{S}_n -спин n -магнитной подрешетки марганца.

Эффективный гамильтониан СТВ на ядре лантана для пары лантан-марганец, зависит от спинового состояния марганца. Вид гамильтониана выбирается, исходя из условия совпадения значений сверхтонких полей, полученных методом молекулярных орбиталей и значений, рассчитанных посредством эффективного гамильтониана. В локальной системе координат с осью Oz , ориентированной вдоль оси связи, эффективный гамильтониан можно представить в виде суммы изотропного и анизотропного вкладов:

$$\hat{H}_{CTB}^{eff} = B^{is} \frac{1}{2S} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) + B^{an} \frac{1}{2S} [3I_z S_z - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S})] \quad (13)$$

где B^{is} —оператор изотропного СТВ, связанный с поляризацией s -оболочек лантана; B^{an} —оператор анизотропного СТВ, связанный с поляризацией p -оболочек; S —спин марганца. Для учета влияния всех ближайших ионов марганца воспользуемся суперпозиционной моделью, при этом преобразуем локальную систему координат для каждого иона марганца к орторомбическим осям. В рамках описанной выше модели проведен расчет параметров СТВ и спин-гамильтониана для ^{139}La в манганите лантана и получены спектры ЯМР в монокристаллическом образце. Полученный спектр позволяет судить о поведении намагниченности системы и способе ее формирования.

В связи со сложностью получения монокристаллических структур, основные экспериментальные данные получены с использованием поликристаллических образцов. Поэтому возникла необходимость в адаптации данных расчета к специфике поликристаллических образцов. В

работе сформулирована модель перехода от монокристалла к образцу, обладающему поликристаллической структурой.

Далее нами исследовалось влияние, оказываемое на спектр ЯМР внешними воздействиями, такими как температура и внешнее магнитное поле. Поскольку параметры кристаллической структуры слабо меняются при повышении температуры, то основной эффект связан с изменением магнитных подрешеток системы. Повышение температуры приводит к уменьшению частоты ЯМР и изменению формы пика, наблюдаемым экспериментально⁸. Спектр ЯМР для поликристаллического образца во внешнем магнитном поле 9 Тл при различных значениях температуры, полученный нами, приведен на рис. 4. Ранее в работе⁹ опубликованы данные по спектру ЯМР от ядра лантана при данном значении магнитного поля в соединении LaMnO_3 .

В отсутствии внешнего магнитного поля спектр иона лантана в поликристалле манганита лантана представляет собой совокупность линий. При приложении внешнего магнитного поля резонансный спектр модифицируется, возникает единственная линия, имеющая характерную форму, определяемую ядерным квадрупольным взаимодействием. Таким образом, применяемый нами подход к расчету параметров СТВ позволяет описать резонансные спектры, относящиеся к поликристаллическим образцам, как во внешнем магнитном поле, так и в его отсутствии.

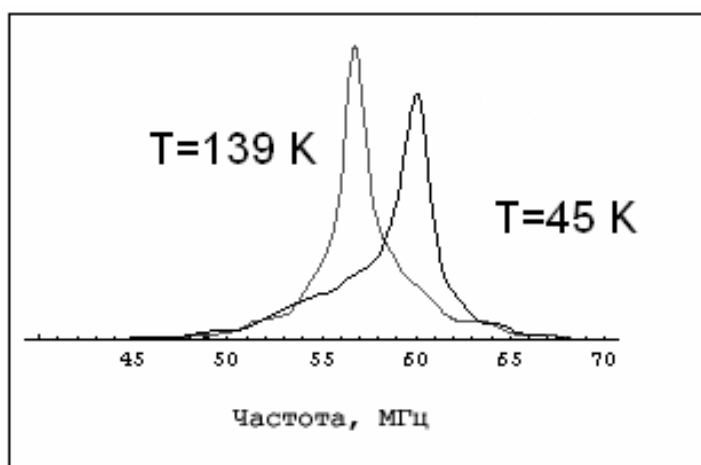


Рис. 4. Рассчитанные линии спектра ЯМР на ионе ^{139}La во внешнем магнитном поле 9 Тл.

При внесении примесей в манганит лантана или исследовании нестехиометрических образцов широко распространенной моделью кристаллической структуры является модель, связанная с неоднородной структурой соединения, то есть с разделением фаз. В этой модели предполагается возникновение в антиферромагнитной матрице ферромагнитно упорядоченных областей. Процесс формирования

ферромагнитных областей сопровождается появлением ионов с другим зарядом, то есть Mn^{4+} , Mn^{2+} . В результате возникают дополнительные пики в спектре ЯМР, наблюдаемом на ионах лантана и марганца, связанные с ферромагнитными областями. В литературе появление ферромагнитно упорядоченных областей связано с двумя подходами. Первая модель¹⁸ подразумевает поляронную природу формирования ферромагнитных кластеров. Вторая модель, описанная в работе¹⁹, связана с диспропорционированием в системе, то есть формированием структуры манганита лантана за счет перераспределения зарядов на ионах марганца (возникновение комплексов $Mn^{2+}-Mn^{4+}$). Предлагаемый нами метод расчета констант СТВ может применяться и к соединениям с неоднородной фазовой структурой. В нашей работе рассчитывались параметры магнитного СТВ для ядер иона четырехвалентного и двухвалентного марганца в соединениях $RMnO_3$ (где $R=La, Pr, Nd, Tb, Dy$). Для случаев Mn^{4+} , Mn^{2+} не были учтены искажения кристалла, связанные с изменением зарядов иона марганца, и при расчете положения линии выбиралась неискаженная структура соединения $RMnO_3$ (где $R=La, Pr, Nd, Tb, Dy$).

В третьей главе проведено исследование влияния внешнего давления на спектр ЯМР наблюдаемый на ионах лантана и марганца.

При приложении внешнего гидростатического давления происходит изменение кристаллической, орбитальной и магнитной структур соединения. Внешнее давление приводит не только к сжатию кристаллической решетки, но и изменению положения ионов лантановой подсистемы соединения²⁰. Под влиянием давления изменяется и орбитальная структура соединения. Так, при давлениях до ~20 ГПа происходит уменьшение угла орбитальной структуры, при дальнейшем повышении давления угол орбитальной структуры начинает расти. Магнитная подсистема кристалла слабо меняется при низких давлениях и претерпевает значительные изменения лишь при давлениях свыше 15 ГПа. Эффекты воздействия внешнего давления на спектры ЯМР и ядерного гамма-резонанса 3d-иона в ортоферритах были рассмотрены в работах^{21, 22}.

¹⁸ Daoud-Aladine A., Rodriguez-Carvajal J., *et. al.* Phys. Rev. Lett. 2002. V.89. p.097205

¹⁹ Moskvina A.S. Phys.Rev. B. 2009. v.79. p.115102.

²⁰ Loa I., Adler P., Grzechnik A., *et.al.* Phys. Rev.Lett. 2001. v.87. p.125501.

²¹ Дорошев В.Д., Иванов С.Ф., Молчанов А.Н., Москвин А.С.. Письма в ЖЭТФ 1987. т. 45. вып. 12. с.583-585.

²² Halasa N.A. *et al.* Phys.Rev.B. 1974. V.10. p.154-164.

²³. При давлениях порядка 50 ГПа происходит коллапс магнитной подсистемы. Аналогичное явление наблюдается в манганитах при давлениях свыше 15 ГПа²⁴. В случае ферритов эффекты связаны с изменением спинового состояния иона (переход из высокоспинового состояния в низкоспиновое с ростом давления). Поведение магнитных характеристик ионов переходных металлов сходны между собой. При низких давлениях в соединениях обоих типов наблюдается рост температуры Нееля с давлением. В отличие от указанных выше работ²¹ мы имеем дело с ионом обладающим орбитально вырожденным основным состоянием. Орбитальное вырождение и определяет основные особенности спектра марганца. Нами было проведено моделирование зависимости спектра ЯМР от величины угла связи $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ для манганита лантана при давлениях от 0 до 6,7 ГПа. В отличие от поведения параметра магнитного СТВ в ферритах, изменение угла связи с давлением составляет порядка 3° и существенно не влияет, в рамках нашей модели, на полученный результат. Зависимость изменения величины СТ поля на ядре трехвалентного марганца от внешнего гидростатического давления приведена на рис. 5. Изменение положения линии спектра ЯМР марганца с давлением связано как с эффектами изменения кристаллической структуры, а, следовательно, параметров связи Mn-O, так и орбитальной и магнитной подсистем соединения. Изменение длины связи Mn-O обуславливают слабое увеличение частоты линии спектра с давлением, связанное с изотропным СТВ. Величина барического коэффициента сверхтонкого поля при давления вблизи нуля — $5.5 \cdot 10^{-2}$ Тл/ГПа — совпадает по порядку величины с показателем, полученным для ортоферритов.

Учет анизотропии магнитного СТВ, получаемого при учете влияния давления на орбитальную и магнитную подсистемы соединения, приводит к росту величины сдвига частоты спектра магнитного резонанса.

²³ Любутин И.С., Гаврилюк А.Г. УФН 2009. т. 179. №10. с. 1047-1078.

²⁴ Козленко Д.П. Диссертация доктора физ - мат. наук. Дубна, 2008.

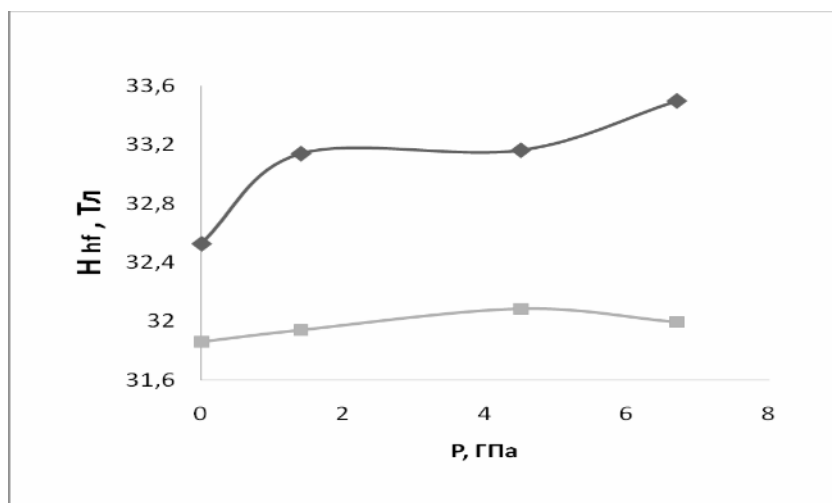


Рис. 5. Зависимость СТ поля на ядре иона марганца в LaMnO_3 от давления. Квадраты – результаты расчета в модели, учитывающей только изотропное СТВ; ромбы – расчет с учетом изотропного и анизотропного СТВ.

Таким образом, изменения, происходящие с ростом давления, обусловлены наличием орбитальной структуры у соединения. Ее наличие объясняет и рост барического коэффициента до значения $42 \cdot 10^{-2}$ Тл/ГПа.

В отличие от поведения магнитного иона марганца, поведение немагнитного иона лантана характеризуется более сложной природой. В нашей работе проводилось исследование поведения спектра ЯМР наблюдаемого на ионе ^{139}La во внешнем магнитном поле для соединения манганита лантана при давлениях 0 до 8 ГПа. Ион лантана не обладает собственным магнитным моментом, поэтому его резонансный спектр позволяет проанализировать поведения магнитной системы соединения в целом.

Во внешнем магнитном поле на ионе лантана возникает дополнительное магнитное поле, связанное с локальным взаимодействием с ближайшими ионами марганца. Нами были рассчитаны спектры ЯМР монокристалла манганита лантана во внешних полях направленных вдоль орторомбической оси b и вдоль магнитной легкой оси, проходящей вдоль оси a .

На вид спектра ЯМР оказывают влияние как магнитная система соединения, так и орбитальная и зарядовая системы через квадрупольное взаимодействие. Давление по-разному влияет на различные подсистемы кристалла. Изменение давления приводит к структурным изменениям, а именно к изменению координаты позиции иона лантана в элементарной ячейке. С ростом давления происходит сжатие решетки и смещение иона лантана в центральное положение. Рост давления приводит к уменьшению параметра асимметрии тензора квадрупольного взаимодействия.

Магнитная система слабее реагирует на изменение давления системы. Во внешнем магнитном поле, приложенном вдоль оси b , при увеличении давления наблюдается уменьшение F_y компоненты. Однако величина сдвига мала и проявляется при магнитных полях свыше 7 Тл. Антиферромагнитная компонента A_x слабо зависит от давления и внешнего магнитного поля в выбранном диапазоне значений. В магнитных полях, приложенных вдоль легкой оси, изменения магнитной структуры не происходит.

На ионе лантана возникает две компоненты индуцированного магнитного поля: изотропная и анизотропная. Величина изотропного магнитного поля на ядре лантана изменяется пропорционально суммарной намагниченности ячейки. Анизотропная составляющая зависит от поведения антиферромагнитной компоненты A_x локального магнитного поля.

С ростом давления линии спектра ЯМР иона лантана во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси b , сдвигаются в сторону меньших частот. Ядерное квадрупольное взаимодействие при изменении давления меняется слабо.

При моделировании свойств спектра во внешнем магнитном поле, направленном вдоль легкой оси наблюдается противоположная картина. Магнитная система в этих условиях меняется слабо, а, следовательно, не меняет спектр при изменении давления. Однако изменения ядерного квадрупольного взаимодействия приводят к уменьшению расстояний между линиями в спектре монокристалла.

В четвертой главе проведены расчеты параметров СТВ и моделирование спектра ЯМР в зарядово-упорядоченных соединениях $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$.

Поля, связанные с диполь-дипольным взаимодействием, малы и не позволяют объяснить положение наблюдаемого ЯМР сигнала. Индуцированное магнитное поле на ядре лантана, определяемое поляризацией s -оболочек иона, обуславливает возникновение магнитного поля, пропорционального суммарному магнитному моменту ближайших магнитных ионов. При рассмотрении данных образцов суммарный момент близок к нулю, поэтому этот вклад не позволяет описать спектр наблюдаемый экспериментально. Для описания резонансного спектра необходимо учесть анизотропию СТВ.

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$: При низких температурах кристалл $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ описывается моноклинной структурой $P2_1/m$, параметры кристаллической

решетки приведены в работе ²⁵, и содержит четыре неэквивалентных позиции La^{3+} , каждая из которых характеризуется собственным набором локальных искажений. Нами были рассчитаны параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для данного кристалла в модели точечных зарядов в приближении Эвальда и с учетом эффектов близкодействия. В главной системе координат квадрупольное взаимодействие определяется частотой ядерного квадрупольного взаимодействия ν_Q и параметром анизотропии тензора η . Значения параметров тензора для каждой неэквивалентной позиции, полученные нами, составляют соответственно $\nu_Q=2.99\text{ МГц}$ $\eta=0.9$, $\nu_Q=1.63\text{ МГц}$ $\eta=0.1$, $\nu_Q=4.74\text{ МГц}$ $\eta=0.7$, $\nu_Q=4.79\text{ МГц}$ $\eta=0.9$. Направление главных осей близки к направлениям кристаллографических осей.

Магнитная структура, СЕ-типа, соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ описана в работе ²⁶. В плоскости ac магнитная структура представляет собой набор из ферромагнитных зигзагообразных цепочек, вытянутых вдоль оси a и связанных между собой слабым антиферромагнитным взаимодействием. Взаимодействие между соседними ac плоскостями является также антиферромагнитным. Магнитная структура обладает слабой неколлинеарностью, но, в силу антиферромагнитного характера упорядочения спинов в образце, суммарная намагниченность равна нулю. Направление усредненной легкой оси немного отклоняется от орторомбической оси c кристалла. Первые два центра лантана окружены ионами марганца спины которых упорядочены в соответствии с магнитной структурой Е типа. Оставшиеся два центра имеют локальную магнитную структуру ближайших ионов марганца С-типа. Нами были рассчитаны индуцированные магнитные поля на ядре La . Определяющим в нашем случае является вклад, связанный с поляризацией p –оболочек лантана, поскольку он дает ненулевое значение индуцированного поля даже при антиферромагнитном упорядочении спинов. Величины сверхтонких полей близки для всех типов центров. По результатам проведенных расчетов нами было проведено моделирование спектра ЯМР на ядре лантана. Экспериментально ^{27,28} наблюдается пик на частотах порядка 20 МГц, что соответствует локальному сверхтонкому магнитному полю $\approx 35\text{ кЭ}$. Пик обладает асимметричной формой и образован наложением двух сигналов. Расчетное значение частоты пика ЯМР близко к экспериментально

²⁵ Radaelli P. G., Cox D. E., Marezio M., *et.al.* Phys. Rev. B. 1997. V.55. p.3015-3023.

²⁶ Gontchar L. E., Nikiforov A. E. ЖЭТФ 2003. т.123. вып.3. с. 575-590.

²⁷ Papavassiliou G., Fardis M., Milia F., *et.al.* Phys.Rev. B. 1997. V.55. p.15000-15004.

²⁸ Yoshinari Y., Hammel P.C., *et. al.* Phys. Rev. B. 1999. V.60. p.9275-9278.

наблюдаемому значению. Форма пика связана с суперпозицией сигналов относящихся к разным неэквивалентным центрам.

Для соединения $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ были исследованы спектры ЯМР для двух теоретических моделей кристаллической решетки: модели вигнеровского кристалла и бистрайповой модели.

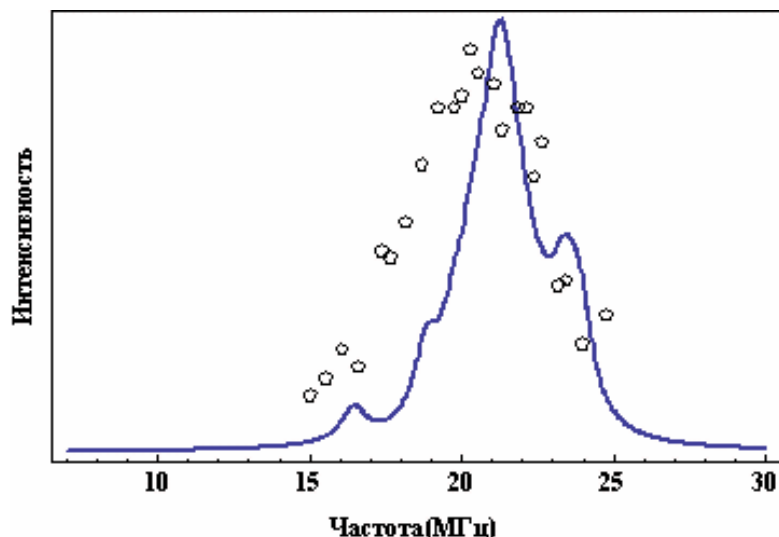


Рис. 6. Спектр ЯМР иона ^{139}La в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ рассчитанный с учетом изотропного и анизотропного вкладов в СТВ. Круги соответствуют экспериментальным данным [1].

Разные типы зарядового упорядочения приводят к формированию различных по частоте спектров ЯМР.

Вигнеровская структура $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ описывается пространственной группой симметрии Pnma^{29} и содержит три неэквивалентных позиции лантана. Значения параметров тензора ядерного квадрупольного взаимодействия для каждой неэквивалентной позиции лантана составляют: $\nu_Q=5.8$ МГц $\eta=0.5$, $\nu_Q=2.5$ МГц $\eta=0.2$, $\nu_Q=2.1$ МГц $\eta=0.1$. Таким образом, наблюдается выделенное значение параметров тензора квадрупольного взаимодействия, соответствующее первой позиции. Остальные две позиции обладают меньшим значением частоты тензора квадрупольного взаимодействия и параметра анизотропии. Магнитная структура соединения описана в работах^{29,30}. Конкуренция сверхобменного взаимодействия между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} приводит к образованию фрустрированной структуры. В плоскости ac располагаются связанные слабым антиферромагнитным обменом ферромагнитно упорядоченные тримеры $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$.

²⁹ Radaelli P. G., Cox D. E., Capogna L., *et.al.* Phys. Rev. B. 1999. V.59. p.14440-14450.

³⁰ Gontchar L.E., Nikiforov A.E. JMMM. 2006. V.300. p.167-170.

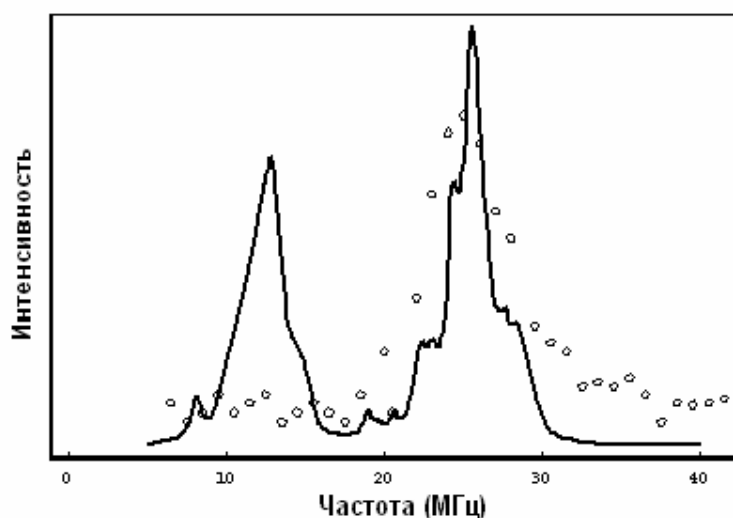


Рис. 7. Спектр ЯМР иона ^{139}La в соединении $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ рассчитанный с учетом изотропного и анизотропного вкладов в СТВ. Кружки соответствуют экспериментальным данным [31]

Тримеры антиферромагнитно упорядочены вдоль оси c . В рамках этой магнитной структуры рассчитано индуцированное магнитное поле на ядре лантана. Как и для кристалла с половинным заполнением, основным вкладом является вклад, связанный с поляризацией p -оболочки лантана. В кристалле присутствует два набора значений сверхтонких полей. В рамках построенной выше модели был рассчитан спектр ЯМР. Полученный спектр приведен на рис. 7. На эксперименте наблюдается один пик расположенный на частоте ≈ 25 МГц. Как видно из рисунка, в нашей модели возникает два пика, связанные с различным типом магнитного упорядочения ближайших магнитных ионов.

Соединение, обладающее структурой бистрайпа, рассматривалась нами как совокупность областей, имеющих кристаллическую структуру CaMnO_3 , решетки с половинным заполнением и промежуточных областей.

Моделирование поведения спектра ЯМР для областей внутри страйпов приводит к формированию пика расположенного на частоте порядка 20 МГц, то есть ниже наблюдаемой на эксперименте. Полученный нами спектр ЯМР имеет более сложную форму, не согласующуюся с формой линии, приведенной в [31].

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертации:

1. Рассчитана зависимость параметров спин-гамильтониана для ядра иона Mn^{3+} в соединениях RMnO_3 (где R-редкоземельный ион) от величины радиуса иона редкоземельной подрешетки соединения. Показано, что при уменьшении радиуса редкоземельного иона

³¹ Kapusta Cz., Riedi P. C., Sikora M., *et al.* Phys.Rev.Lett. 2000. v.84. p.4216-4219.

(приложении химического давления) наблюдается уменьшение частоты спектра ЯМР. Эффект связан с изменением орбитального состояния иона марганца.

2. Получены угловая и температурная зависимости спектра ЯМР, наблюдаемого на ионе марганца, в LaMnO_3 . Показано, что вид угловой зависимости позволяет проводить прямое исследование орбитальной структуры соединения.
3. Построена модель расчета сверхтонкого поля на ядре лантана с учетом анизотропного магнитного СТВ. Показано, что учет этого взаимодействия позволяет в рамках одного набора параметров описать весь спектр экспериментальных данных. Рассчитаны параметры ядерного квадрупольного взаимодействия для иона лантана. Показано, что важную роль играют эффекты близкогодействия.
4. Показано, что давление от 0 до 6 ГПа приводит к изменению квадрупольного взаимодействия ионов лантана и марганца и сопровождается незначительным изменением магнитной подсистемы в манганите лантана. Изменение давления в данных пределах не меняет резонансный спектр от ядра лантана поликристаллического образца. Значение барического коэффициента, найденное по спектру ЯМР иона марганца, превосходит значения, полученные для ферритов. Данный эффект связан с наличием орбитальной структуры.
5. В работе исследован спектр ЯМР иона ^{139}La в поликристалле зарядово-упорядоченного соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Показано, что частота спектра ЯМР, рассчитанная в рамках нашей модели, согласуется с частотой спектра, наблюдаемой на эксперименте. Сложная форма линии определяется магнитной структурой соединения (СЕ-типа).
6. Построен спектр ЯМР на ядре лантана в поликристалле зарядово-упорядоченного соединения $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ в моделях вигнеровского кристалла и бистрайповой структуры. Показано, что ни одна из моделей зарядового упорядочения не позволяет описать форму линии спектра, полученного экспериментально.

Список публикаций по теме диссертационной работы

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Лескова Ю.В., Гончарь Л.Э., Попов С.Э., Агзамова П.А. «Сверхтонкое взаимодействие в зарядово-упорядоченных манганитах» ФТТ, т. 47, вып. 8, с. 1465 (2005)
2. Агзамова П.А., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е., Гончарь Л.Э., Попов С.Э. «Сверхтонкие взаимодействия на ядре иона лантана в соединении LaMnO_3 » ФНТ, том. 33, №. 2/3, нп. 304–307 (2007).
3. Лескова Ю.В., Гончарь Л.Э., Попов С.Э., Можегоров А.А., Никифоров А.Е. «Сверхтонкие взаимодействия в зарядово-упорядоченных манганитах» ФТТ, т. 50, № 9, стр. 1650–1652 (2008).
4. Гончарь Л.Э., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е., Козленко Д.П. «Влияние давления на магнитные свойства манганита лантана» ЖЭТФ, том 138, вып. 2(8), стр. 221-225 (2010).

Статьи в других изданиях:

5. Агзамова П.А., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е. «Сверхтонкие взаимодействия в манганитах» Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов. Вып. 15. Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, с. 11-17, (2003).
6. Лескова Ю.В., Агзамова П.А., Гончарь Л.Э., Попов С.Э. Никифоров А.Е. «Неэмпирический расчет параметров изотропного сверхтонкого взаимодействия в манганитах» Сборник трудов «Новые магнитные материалы микроэлектроники», изд-во МГУ, Москва, с. 331-332 (2004).
7. Котоманов С.В., Лескова Ю.В., Гончарь Л.Э., Попов С.Э., Никифоров А.Е. «Сверхтонкие взаимодействия на ядре лантана в зарядово-упорядоченном $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ » Сборник трудов «Новые магнитные материалы микроэлектроники», изд-во МГУ, Москва, с. 800-802 (2006).
8. Leskova J. V., Nikiforov A. E., Gonchar L. E., Popov S. E., Mozhegorov A. A. «Hyperfine interactions in half-doped and 2/3-doped charge-ordering manganites. Solid State Phenomena» Vol. 152-153, pp. 112-115 (2009).

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций и симпозиумов:

1. Гончарь Л.Э., Попов С.Э., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е. «Антиферромагнитный резонанс в манганите лантана: взаимосвязь орбитальной и магнитной структур» 32 Всероссийское совещание по

- физике низких температур. Тезисы доклада секции LT: Низкотемпературная физика твердого тела. 2000, Казань, стр. 167.
2. Агзамова П.А., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е. «Сверхтонкие взаимодействия в манганитах» Тезисы доклада. Пятая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. 1-5 декабря 2003, Санкт-Петербург, СПбГПУ, с. 13.
 3. Лескова Ю.В., Агзамова П.А., Гончарь Л.Э., Попов С.Э., Никифоров А.Е. Тезисы доклада. XXX Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка». 22-28 февраля 2004, Екатеринбург-Челябинск, с.146.
 4. Агзамова П.А., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е., Гончарь Л.Э., Попов С.Э. «Сверхтонкие взаимодействия на ядре иона лантана в соединении LaMnO_3 » XVI Международная зимняя школа по физике полупроводников. 27 февраля-4марта 2006, Екатеринбург, р.167-168.
 5. Агзамова П.А., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е., Гончарь Л.Э., Попов С.Э. «Сверхтонкие взаимодействия на ^{139}La в манганитах» Тезисы доклада. XXXI Зимняя школа физиков теоретиков «Коуровка». 19-25 февраля 2006, Кыштым, р.6.
 6. Leskova J.V., Nikiforov A.E., Gontchar L.E., Popov S.E., Mozhegorov A.A. «Local interactions in impurity charge-ordering manganites» Abstracts of XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions. July 9-13 2007, Irkutsk, p. 67.
 7. Leskova J.V., Nikiforov A.E., Gontchar L.E., Popov S.E., Mozhegorov A.A. «Hyperfine interactions in impurity charge-ordering manganites» Abstract book. Euro-Asian Symposium “Magnetism on a Nanoscale”. 23-26 August 2007, Kazan, p.78.
 8. Leskova J. V., Nikiforov A.E., Gonchar L. E., Popov S. E., Mozhegorov A. A. «Hyperfine interaction in impurity charge-ordering manganites» Moscow International Symposium on magnetism. June 20-25 2008, Moscow, p.660-661.
 9. Гончарь Л.Э., Лескова Ю.В., Никифоров А.Е., Козленко Д.П. «Влияние давления на магнитные свойства манганита лантана» Тезисы доклада. XXXV Совещание по физике низких температур (НТ-35). 29 сентября-2 октября 2009, Черногловка, М: с. 87-88.
 10. Gonchar L.E., Nikiforov A.E., Leskova Yu.V., Firsin A.A., Kozlenko D.P. «The effect of hydrostatic pressure upon crystal and orbital structures

of LaMnO_3 and $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ » Abstract for IV Euro-Asian Symposium
“Trends in MAGnetism”: Nanospintronics (EASTMAG – 2010). June 28
– July 2 2010, Ekaterinburg, p.400.